

热催化分解 $^{13}\text{CF}_4$ 制备 $^{13}\text{CO}_2$ 技术研究

罗加强, 李梅芳, 杨建平, 王晓光

(中核燃料沧州有限公司, 河北 沧州 061000)

摘要: 用微波等离子体技术分解 $^{13}\text{CF}_4$ 时, 存在操作流程复杂、分解条件苛刻、反应管易腐蚀等问题。为解决这些问题, 进行了热催化分解 $^{13}\text{CF}_4$ 制备 $^{13}\text{CO}_2$ 试验。采用固态脱氟剂 γ 型纳米级氧化铝, 在无水、高温条件下, 通过 $^{13}\text{CF}_4$ 与固态脱氟剂之间的气-固相反应, 将 $^{13}\text{CF}_4$ 分解转化为 $^{13}\text{CO}_2$, 同时将脱氟剂中的金属氧化物转化为金属氟化物。研究表明, 在添加气为 O_2 的条件下, 当反应气流速为120 mL/min、催化剂装填量大于60 g、原料混合气中 O_2 含量大于50%、高温反应炉程序升温至900 $^\circ\text{C}$ 时, γ 型 Al_2O_3 催化剂对 $^{13}\text{CF}_4$ 气体的转化率达90%, 具有良好的催化分解性能, 可实现连续催化和分解。该催化分解过程工艺简单、操作方便、碳收率高, 可用于工业化生产。

关键词: γ 型 Al_2O_3 ; 催化; 分解; $^{13}\text{CF}_4$; $^{13}\text{CO}_2$

中图分类号: TL92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)02-0084-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.08.07

稳定同位素具有良好的物理化学性能, 在国民经济发展中发挥着重要作用^[1]。作为示踪原子, 同位素 ^{13}C 已被广泛应用于生物化学、营养学、药物代谢、临床诊断、生态环境等领域^[2-4]。在 ^{13}C 稳定同位素生产过程中, 转化是重要环节之一, ^{13}C 产品的转化率取决于分解与转化技术水平^[5]。目前, 在科研项目中试阶段, $^{13}\text{CF}_4$ 的分解转化一般采用微波等离子体分解技术; 该技术存在操作流程复杂、分解条件苛刻、反应管易腐蚀等问题, 因此需要开发一种更高效安全的 $^{13}\text{CF}_4$ 分解转化技术, 促进离心法生产稳定同位素的多技术融合与产业化发展。

催化剂催化分解 $^{13}\text{CF}_4$ 技术是一种高效、节能、环保的分解转化技术, 是治理全氟化合物(PFCs)和 $^{13}\text{CF}_4$ 最有效的技术之一^[6]。目前, 用于催化分解 $^{13}\text{CF}_4$ 的方法主要有催化水解法和无水催化分解法, 其中催化水解法是在催化剂的作用下, $^{13}\text{CF}_4$ 与 H_2O 反应生产 CO_2 和 HF , 产物 HF 对反应器有强腐蚀作用^[7]; 无水催化分解法是在无水条件下, 通过全氟烃气体与金属氧化物之间的反应将 $^{13}\text{CF}_4$ 分解, 该方法对反应器无腐

蚀、操作简单^[8-9]。但已有的无水催化分解 CF_4 的研究对象是ppm量级的 ^{13}C 天然丰度为1.11%的低浓度 CF_4 , 主要集中在低浓度尾气处理方面。

γ - Al_2O_3 固态脱氟剂比表面大、晶相温度范围广、表面具有酸性, 被称为“活性氧化铝”^[10-14], 它具有催化活性高、选择性好和使用寿命长等优点^[15-16], 已广泛用作催化剂载体。本研究主要针对 ^{13}C 丰度已分离富集至99.0%以上的中高浓度 CF_4 (浓度甚至高达50%以上), 进行 γ - Al_2O_3 固态脱氟剂在 ^{13}C 稳定同位素生产过程中催化转化 $^{13}\text{CF}_4$ 的技术研究。

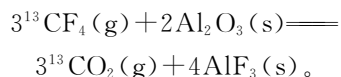
1 试验部分

1.1 催化转化原理

无水催化分解法的原理是在无水、高温条件下, 通过 $^{13}\text{CF}_4$ 与固态脱氟剂之间的气-固相反应, 将 $^{13}\text{CF}_4$ 分解转化为 $^{13}\text{CO}_2$, 同时将脱氟剂中的金属氧化物转化为金属氟化物。本试验选择添加气为 O_2 , O_2 和 $^{13}\text{CF}_4$ 的混合气体在高温下与纳米级 γ - Al_2O_3 发生反应, 收集反应后的气体产物。 $^{13}\text{CF}_4$ 与 Al_2O_3 反应方程式为

收稿日期: 2024-08-20

第一作者简介: 罗加强(1984—), 男, 湖南泸溪人, 学士, 高级工程师, 主要从事稳定同位素分离研发和管理工作。



1.2 试验试剂及装置

主要试剂:纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 纯度 4N 级,阿拉丁试剂生产; $^{13}\text{CF}_4$, 纯度 4N 级; O_2 , 纯度 5N 级。

$^{13}\text{CF}_4$ 催化转化试验设备及配套装置见图 1 和表 1,该装置可实现配制($^{13}\text{CF}_4$ 、 O_2)混合气体、加热气体、催化转化 $^{13}\text{CF}_4$ 、两级高温反应炉主备线切换等功能,可对配制气体、催化转化气体中的 $^{13}\text{CF}_4$ 、 O_2 及 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度进行切换检测。

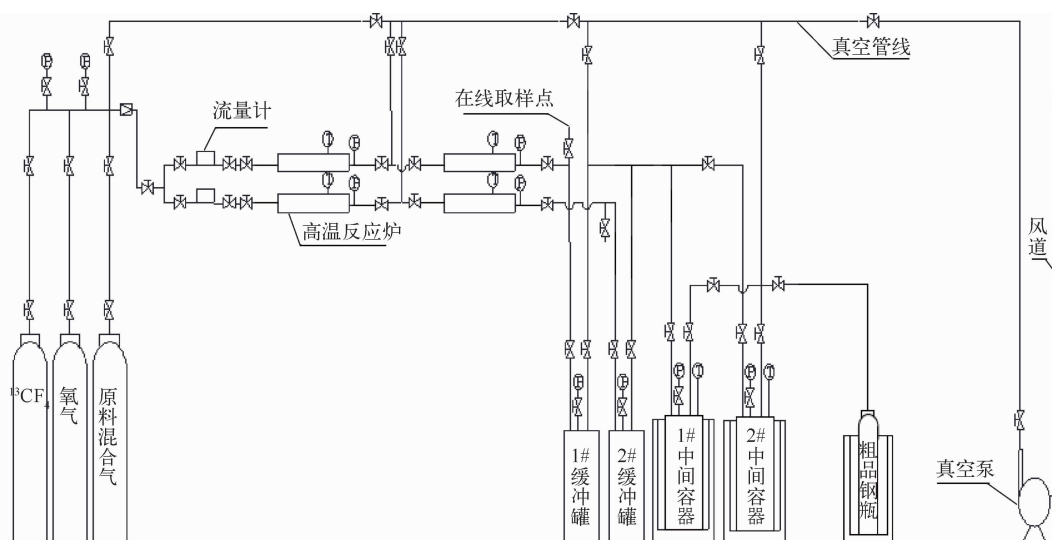


图 1 $^{13}\text{CF}_4$ 催化转化试验装置示意图

Fig. 1 $^{13}\text{CF}_4$ catalytic conversion test equipment schematic diagram

表 1 主要试验设备及仪器

Table 1 Main test equipment and instruments

设备及仪器名称	规格
高温反应炉	SK-G08123K($\phi 80/\phi 73$ mm \times 1 000 mm)
气体质量流量计	GT-130D(使用范围:0~500 mL/min)
TCD 检测器气相色谱仪	GC9560
气相缓冲罐	$\phi 159$ mm \times 600 mm
中间容器	$\phi 159$ mm \times 600 mm
真空泵	SHZ-CD(抽速 10 L/s)

1.3 试验方法

在两级高温反应炉中的石英舟内分别添加质量相等的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,封闭反应炉并用真空管线系统抽真空,经测漏合格后关闭抽真空手阀,复查与工艺系统相连接的抽真空手阀均处于关闭状态。开启反应炉进行加热,设定流量计流量,开启稳压阀后至缓冲罐入口处的所有阀门。开启原料混合气瓶,通过稳压阀调节流量,开始分解制备反应。反应过程中巡视检查流量及反应炉压力表

的示数,待缓冲罐压力上升到 0.015~0.02 MPa,关闭流量计前的阀门;待流量计示数变为 0 后,关闭流量计后的阀门。反应炉降温,连通缓冲罐和中间容器,通过冷冻收集系统内混合气体。定期将中间容器内的物料解冻并冷冻至粗品钢瓶中。待反应炉温度降至常温后,拆开反应炉更换催化剂,再次重复上述制备过程。

1.3.1 反应温度及催化剂装填量影响试验

配制一定比例的($^{13}\text{CF}_4$ 、 O_2)原料混合气,装填不同量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,通过稳压阀调节流量,使流量达到产能设计工况值(120 mL/min),通过高温反应炉对混合气加热升温(升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$),记录出口 $^{13}\text{CF}_4$ 及 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度,分析反应温度及催化剂装填量对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响,得到适宜反应温度及催化剂装填量。

1.3.2 原料混合比例影响试验

装填适宜量的催化剂,配制不同比例的($^{13}\text{CF}_4$ 、 O_2)原料混合气,并向高温反应炉中供入一定量的混合气,设定高温反应炉程序升温至适

宜反应温度范围内,记录出口 $^{13}\text{CF}_4$ 及 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度,分析 O_2 含量对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响,得到适宜原料混合比例。

1.3.3 参数优化验证试验

配制适宜比例的($^{13}\text{CF}_4$ 、 O_2)原料混合气,装填适宜量的催化剂,设定高温反应炉程序升温至适宜反应温度范围内,通过稳压阀调节流量,使流量达到产能设计工况值(120 mL/min),记录出口 $^{13}\text{CF}_4$ 及 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度,分析 $^{13}\text{CF}_4$ 的转化率。

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度及催化剂装填量的影响

$^{13}\text{CF}_4$ 分解反应在高温反应炉中进行,反应气组成为80% $^{13}\text{CF}_4$ /20% O_2 ,反应气流速为120 mL/min,装填 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用量分别为10、30、60 g,即反应气空速(GHSV)分别为0.72、0.24、0.12 L/(h·g)。

不同GHSV条件下反应温度对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响见图2。可以看出,温度在200~800℃范围内, $^{13}\text{CF}_4$ 转化率随着反应温度的升高而增大;温度在800~900℃范围内, $^{13}\text{CF}_4$ 的转化率较高;再继续升温, $^{13}\text{CF}_4$ 转化率下降速率增大;GHSV越低,这样的变化趋势越明显。GHSV对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响较大,在相同反应温度下,GHSV越大, $^{13}\text{CF}_4$ 转化率越低;在800~900℃范围内,趋势尤为明显。因此,试验确定的适宜反应温度范围为800~900℃,催化剂装填量 ≥ 60 g。

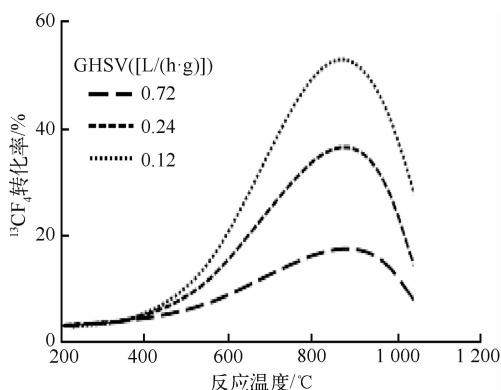


图2 不同GHSV条件下反应温度对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on $^{13}\text{CF}_4$ conversion under different GHSV

2.2 原料混合气中 O_2 含量的影响

在高温反应炉中装填60 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,分别配制比例为80% $^{13}\text{CF}_4$ /20% O_2 、50% $^{13}\text{CF}_4$ /50% O_2 、20% $^{13}\text{CF}_4$ /80% O_2 的原料混合气,并向高温反应炉中供入1 200 mL的混合气,设定高温反应炉程序升温至900℃。

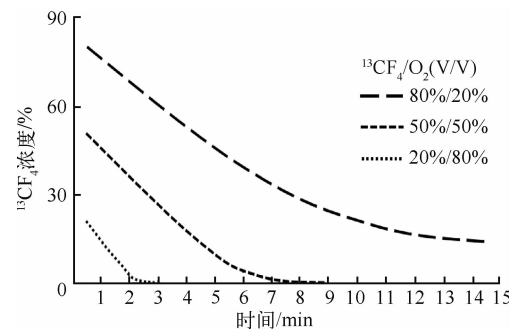


图3 $^{13}\text{CF}_4$ 浓度-时间曲线图

Fig. 3 $^{13}\text{CF}_4$ concentration-time graph

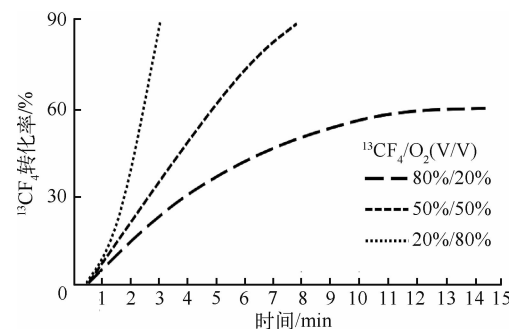


图4 恒温反应阶段的 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率

Fig. 4 Conversion rate of $^{13}\text{CF}_4$ at constant temperature

从图3~图4可看出,随着原料混合气中 O_2 含量的增加, $^{13}\text{CF}_4$ 转化率提高;当 O_2 含量高于50%时,出口 $^{13}\text{CF}_4$ 浓度在10 min以内快速下降至0, $^{13}\text{CF}_4$ 的转化率高达90%。因此,试验确定混合气中适宜 O_2 含量为 $\geq 50\%$ 。

2.3 参数优化后的 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率

在高温反应炉中装填60 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,配制比例为50% $^{13}\text{CF}_4$ /50% O_2 的原料混合气,反应气流速为120 mL/min,设定高温反应炉程序升温至900℃。两次转化试验数据见表2。可以看出,转化装置中 $^{13}\text{CF}_4$ 的转化率达到目标值90%,满足工艺需求。

表 2 参数优化后的 $^{13}\text{CF}_4$ 转化试验结果Table 2 $^{13}\text{CF}_4$ transformation test results after parameter optimization

原料混合气组分	温度/ $^{\circ}\text{C}$	流量/(mL/min)	催化剂用量/g	原料混合气用量/g	转化率/%
50% $^{13}\text{CF}_4$ /50% O_2	900	120.0	60	92	93.67
50% $^{13}\text{CF}_4$ /50% O_2	900	120.0	60	116	93.28

3 结论

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热催化分解 $^{13}\text{CF}_4$ 制备 $^{13}\text{CO}_2$ 技术, GHSV 对 $^{13}\text{CF}_4$ 转化率的影响较大, GHSV 越大, $^{13}\text{CF}_4$ 转化率越低, 温度在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 趋势尤为明显; $^{13}\text{CF}_4$ 转化率随着原料混合气中 O_2 含量的增加而增加, 当 O_2 含量高于 50% 时, 转化速率上升明显。在反应气流速 120 mL/min、催化剂装填量 ≥ 60 g、原料混合气中 O_2 含量 $\geq 50\%$ 、高温反应炉程序升温至 900°C 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 $^{13}\text{CF}_4$ 气体的转化率达 90%, 可实现对 $^{13}\text{CF}_4$ 的连续催化和分解, 且催化分解过程工艺简单、操作方便, 该技术可用于工业化生产。

参考文献:

- [1] 田叶盛, 李虎林. 基于动态模拟计算的低温精馏分离 ^{13}C 同位素丰度分析[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(9): 1631-1637.
TIAN Yesheng, LI Hulin. Abundance analysis of ^{13}C isotope separation by cryogenic rectification based on dynamic simulation [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(9): 1631-1637 (in Chinese).
- [2] 田叶盛, 李虎林, 许保云, 等. 稳定同位素 ^{13}C 分离级联装置的模拟优化研究[J]. 同位素, 2012, 25(4): 193-198.
TIAN Yesheng, LI Hulin, XU Baoyun, et al. Simulation and optimization research of stable isotope ^{13}C separation cascade equipment [J]. Journal of Isotopes, 2012, 25(4): 193-198 (in Chinese).
- [3] 李虎林. 碳、氮、氧稳定同位素生产技术现状及发展趋势[J]. 同位素, 2011, 24(B12): 7-14.
LI Hulin. Production technology status and development trend of stable isotopes C, N and O [J]. Journal of Isotopes, 2011, 24(B12): 7-14 (in Chinese).
- [4] 严惟力, 蒋义斌. ^{13}C 呼气试验的方法学及在胃肠病临床的应用[J]. 国外医学(放射医学核医学分册), 2002, 26(5): 196-199.
YAN Weili, JIANG Yibin. Methodology and appli-

cation of ^{13}C breath test in gastroenterological practice [J]. Foreign Medical Sciences (Section of Radiation Medicine and Nuclear Medicine), 2002, 26(5): 196-199 (in Chinese).

- [5] 罗加强, 李梅芳, 杨建平, 等. 铜锰复合催化剂催化氧化 CO 技术应用研究 [J]. 科技视界, 2022(18): 21-23.
LUO Jianqiang, LI Meifang, YANG Jianping, et al. Application of copper-manganese composite catalyst for CO oxidation [J]. Science & Technology Vision, 2022(18): 21-23 (in Chinese).
- [6] 范杰, 徐秀峰, 牛宪军. CF_4 在 Al_2O_3 基金属氧化物上的分解反应 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1271-1276.
FAN Jie, XU Xiufeng, NIU Xianjun. Decomposition of CF_4 over Al_2O_3 -based metal oxides [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1271-1276 (in Chinese).
- [7] 牛宪军, 徐秀峰, 范杰. CF_4 在 Al_2O_3 上的分解反应: 最佳反应温度探索 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15(2): 67-69.
NIU Xianjun, XU Xiufeng, FAN Jie. CF_4 decomposition over Al_2O_3 : The search for optimal reaction temperature [J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(2): 67-69 (in Chinese).
- [8] 牛宪军, 徐秀峰, 范杰, 等. CF_4 在 $\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的分解反应及活性组分的确认 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15(3): 46-48.
NIU Xianjun, XU Xiufeng, FAN Jie. CF_4 decomposition over $\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ without water and the determination of active species [J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(3): 46-48 (in Chinese).
- [9] 范杰. CF_4 在几种金属氧化物上的分解反应 [D]. 烟台: 烟台大学, 2008.
- [10] 吴玉程, 宋振亚, 杨晔, 等. 氧化铝 α 相变及其相变控制的研究 [J]. 稀有金属, 2004, 28(6): 1043-1048.
WU Yucheng, SONG Zhenya, YANG Ye, et al. Mechanism and control of α -phase transformation of alumina [J]. Chinese Journal of Rare Metals,

- 2004, 28(6):1043-1048(in Chinese).
- [11] 刘畅飞, 席笑迎, 姚艳敏, 等. 催化重整用氧化铝载体的研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2024, 22(1):18-24.
LIU Changfei, XI Xiaoying, YAO Yanmin, et al. Research progress of alumina carriers for catalytic reforming [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2024, 22(1):18-24(in Chinese).
- [12] 徐秀峰, 潘燕飞. 全氟烃分解反应催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2010, 39(4):366-370.
XU Xiufeng, PAN Yanfei. Recent progress in catalysts for decomposition of perfluorocarbons [J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(4):366-370 (in Chinese).
- [13] 宋振亚. Al₂O₃ 超微粉体的制备、改性及其 α 相变控制的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2004.
- [14] 于海斌. 氧化铝催化材料的生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.
- [15] 耿红娟, 王燕, 韩娟, 等. 催化剂载体用活性氧化铝球的制备工艺与性能研究 [J]. 河南化工, 2018, 35(4):32-34.
GENG Hongjuan, WANG Yan, HAN Juan, et al. Study on preparation process and properties of activated alumina balls for catalyst supports [J]. Henan Chemical Industry, 2018, 35(4):32-34 (in Chinese).
- [16] 林露贞. 氧化铝基催化剂载体的制备及性能研究 [D]. 郑州: 河南大学, 2023.

Research of Thermal Catalytic Decomposition of ¹³CF₄ to ¹³CO₂

LUO Jiaqiang, LI Meifang, YANG Jianping, WANG Xiaoguang
(Cangzhou Nuclear Fuel Co., Ltd., CNNC, Cangzhou 061000, China)

Abstract: In order to solve the problems of microwave plasma decomposition of ¹³CF₄, such as complex operation process, harsh decomposition conditions and easy corrosion of reaction tubes, the thermal catalytic decomposition of ¹³CF₄ to produce ¹³CO₂ was studied. Under the condition of anhydrous and high temperature, ¹³CF₄ was decomposed into ¹³CO₂ by gas-solid reaction between ¹³CF₄ and solid defluorination agent, using γ -Al₂O₃ as solid defluorination agent, meanwhile, the metal oxide in the defluorination agent is converted into metal fluoride. The results show that when the flow rate of reaction gas is 120 mL/min, the loading amount of catalyst is more than 60 g, the content of O₂ in feed gas mixture is more than 50%, and the temperature of high temperature tubular furnace is 900 °C, the conversion of γ -Al₂O₃ catalyst to ¹³CF₄ gas is over 90%, which has good catalytic decomposition performance and can realize continuous catalysis and decomposition. The catalytic decomposition process has the advantages of simple process, convenient operation and very high carbon yield, and can be used in industrial production.

Key words: γ -Al₂O₃; catalytic; decomposition; ¹³CF₄; ¹³CO₂